

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )

(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )

(11) 【公開番号】 特開平 10 - 189007

(43) 【公開日】 平成 10 年 ( 1998 ) 7 月 21 日

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(51) 【国際特許分類第 6 版】

H01M 6/16

10/40

【 F I 】

H01M 6/16 A

10/40 A

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 5

【出願形態】 F D

(21) 【出願番号】 特願平 8 - 357216

(71) 【出願人】

【識別番号】 000001889

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋

(72) 【発明者】

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 189007

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1998 (1998) July 21 day

(54) [Title of Invention] LITHIUM BATTERY

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

H01M 6/16

10/40

[FI]

H01M 6/16 A

10/40 A

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 5

[Form of Application] FD

[Number of Pages in Document] 5

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8 - 357216

(22) [Application Date] 1996 (1996) December 25 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000001889

[Name] SANYO ELECTRIC CO. LTD. (DB 69-053-7303)

[Address] Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5

(72) [Inventor]

[Name] Kusumoto Yasuyuki

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) [Inventor]

[Name] Yanai Atsushi

【住所又は居所】大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】吉村 精司

[Name] Yoshimura Seiji

【住所又は居所】大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】能間 俊之

[Name] Noma Toshiyuki

【住所又は居所】大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】西尾 克治

[Name] Nishio, Koji

【住所又は居所】大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁護士】

[Patent Attorney]

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【構成】本発明は、1,3-ジオキサソランを単一溶媒又は混合溶媒の一成分として含有し、且つトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを単一電解質又は混合電解質の一成分として含有する電解液を備えたリチウム電池に関するものである。

[Constitution] It contains 1,3-dioxolane, as one component of sole solvent or mixed solvent the tertiary amine is added to electrolyte solution which contains and lithium trifluoromethane sulfonate as the one component of single electrolyte salt or mixed electrolyte salt.

【効果】本発明によれば、1,3-ジオキサソランを単一溶媒又は混合溶媒の一成分として含有する電解液を備えたリチウム電池の性能が向上される。

[Effect(s)] According to this invention, storage property of lithium battery which has electrolyte solution which contains 1,3-dioxolane as one component of sole solvent or mixed solvent is improved.

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項1】1,3-ジオキサソランを単一溶媒又は混合溶媒の一成分として含有し、且つトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを単一電解質又は混合電解質の一成分として含有する電解液を備えたリチウム電池において、電解液に、第3級アミンが添加されていることを特徴とするリチウム電池。

[Claim 1] It contains 1,3-dioxolane, as one component of sole solvent or mixed solvent the lithium battery which designates that tertiary amine is added to electrolyte solution, and lithium trifluoromethane sulfonate as one component of single electrolyte salt or mixed electrolyte salt in lithium battery which has electrolyte solution which it contains, as feature.

【請求項2】第3級アミンが、トリアルキルアミン、N、N-ジアルキルアミン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリ

[Claim 2] Tertiary amine, lithium battery which is stated in Claim 1 which is a tertiary amine of the one, two or

ダジン、トリアジン及びこれらの誘導体から選ばれた１種又は２種以上の第３級アミンである請求項１記載のリチウム電池。

【請求項３】第３級アミンが、電解液１００重量部に対して、０．０１～２０重量部添加されている請求項１又は２記載のリチウム電池。

【請求項４】電解液が、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを０．０５～３モル／リットル含有する請求項１～３のいずれかに記載のリチウム電池。

【請求項５】電解液が、１，３－ジオキソランを５体積％以上含有する請求項１～４のいずれかに記載のリチウム電池。

#### 【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明が属する技術分野】本発明は、１，３－ジオキソランを単一溶媒又は混合溶媒の一成分として含有する電解液を備えたリチウム電池に関する。

【０００２】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム電池が、アルカリ水溶液を電解液として使用するアルカリ電池と異なり、水の分解電圧を考慮する必要がないために高電圧設計が可能であるなどの理由から、注目されている。

【０００３】リチウム電池の電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン（DOXL）などがよく知られている。なかでも、１，３－ジオキソランは、内部抵抗が小さく、しかもパルス放電性能に優れたリチウム電池を得る上で特に好適な溶媒とされている（特開昭６０－９１５６５号公報参照）。

【０００４】１，３－ジオキソランを用いたリチウム電池は、他の溶媒を用いたものに比べて保存特性の点でも優れているが、保存特性に関しては、未だ実用上充分ではなく、その改善が期待されていた。

【０００５】したがって、本発明は、１，３－ジオキソランを単一溶媒又は混合溶媒の一成分として含有する電解液を備えたリチウム電池の保存特性を改善することを目的とする。

more kinds which is chosen from trialkyl amine, N,N-di alkyl aniline, pyridine, the pyrazine, pyrimidine, pyridazine, triazine and these derivative.

[Claim 3] Tertiary amine, vis-a-vis electrolyte solution 100 parts by weight, 0.01 to 20 parts by weight lithium battery which is stated in the Claim 1 or 2 which is added.

[Claim 4] Electrolyte solution, lithium battery which is stated in any of Claim 1 to 3 which the lithium trifluoromethane sulfonate 0.05 to 3 mole/liter is contained.

[Claim 5] Electrolyte solution, lithium battery which is stated in any of Claims 1 through 4 which the 1,3-dioxolane 5 vol% or greater is contained.

#### 【Description of the Invention】

[0001]

[Invention belongs technological field] This invention regards lithium battery which has electrolyte solution which contains the 1,3-dioxolane as one component of sole solvent or mixed solvent.

[0002]

[Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention] Recently, lithium battery is observed, from or other reason where high voltage design is possible because it is not necessary to consider decomposition potential of the water aqueous alkali solution as electrolyte solution unlike alkaline battery which you use.

[0003] As solvent of electrolyte solution of lithium battery, ethylene carbonate, propylene carbonate, the butylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, sulfolane, 1,2-dimethoxyethane, tetrahydrofuran and the 1,3-dioxolane (DOXL) etc are well known. When obtaining lithium battery to which, as for 1,3-dioxolane, internal resistance is small even among them, furthermore is superior in pulse discharge performance it is made the especially preferred solvent, (Japan Unexamined Patent Publication Showa 60 - 91565 disclosure reference).

[0004] Lithium battery which uses 1,3-dioxolane is superior even in point of the storage property in comparison with those which use other solvent, but in regard to utility it was not a satisfactory yet in regard to storage property, the improvement was expected.

[0005] Therefore, as for this invention, 1,3-dioxolane it designates that storage property of the lithium battery which has electrolyte solution which it contains as one component of the sole solvent or mixed solvent is

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム電池（以下、「本発明電池」と称する）は、1, 3-ジオキソランを単一溶媒又は混合溶媒の成分として含有し、且つトリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）を単一電解質塩又は混合電解質塩の成分として含有する電解液を備えたリチウム電池であって、電解液に第3級アミンが添加されていることを特徴とする。

【0007】電解液に添加する第3級アミンの具体例としては、トリアルキルアミン（トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミンなど）、N, N-ジアルキルアニリン（N, N-ジメチルアニリンなど）、ピリジン、ピラジン、ヒリミジン、ピリダジン、トリアジン及びこれらの誘導体が挙げられる。第3級アミンは、一種単独を添加してもよく、必要に応じて2種以上を添加してもよい。

【0008】第3級アミンの好適な添加量は、電解液100重量部に対して、0.01～20重量部である。添加量が過少及び過多のいずれの場合も、保存特性を十分に改善することが困難になり、添加量が過多の場合に保存特性が低下するのは、余剰の第3級アミンが正極及び負極と反応するためと考えられる。

【0009】電解液としては、1, 3-ジオキソランを単一溶媒又は混合溶媒の成分として含有し、且つトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを単一電解質塩又は混合電解質塩の成分として含有する電解液が使用される。保存特性を改善する上で、1, 3-ジオキソランの含有量は、5体積%以上が好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムの含有量は0.05～3モル/リットルが好ましい。1, 3-ジオキソランを他の溶媒と混合溶媒の形態で使用する場合は他の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン及びテトラヒドロフランが例示される。また、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを他の電解質塩との混合電解質塩の形態で使用する場合は他の電解質塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及び $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ が例示される。

【0010】本発明の特徴は、1, 3-ジオキソランを単一溶媒又は混合溶媒の成分として含有する電解液を備えたリチウム電池の保存特性を改善するために、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）を単一電解質塩又は混合電解質塩の成分として使用するとともに、電解液に第3級ア

mined as object.

【0006】

[Means to Solve the Problems] Lithium battery (Below, "this invention battery" with it names.) which relates to this invention contains 1,3-dioxolane as the one component of sole solvent or mixed solvent, being a lithium battery which has electrolyte solution which contains and lithium trifluoromethane sulfonate ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) as one component of single electrolyte salt or the mixed electrolyte salt, designates that tertiary amine is added to electrolyte solution as a feature.

【0007】trialkyl amine (Such as triethylamine, tri-n-propyl amine and tri-n-butyl amine), N,N-di alkyl aniline (Such as N,N-di methylaniline), you can list pyridine, pyrazine, the pyrimidine, pyridazine, triazine and these derivative as embodiment of tertiary aminewhich is added to electrolyte solution. tertiary amine may add one kind alone, to add according to need 2 kinds or more is possible.

【0008】Preferred addition quantity of tertiary amine is 0.01 to 20 parts by weight vis-a-vis electrolyte solution 100 parts by weight. addition quantity in each case of too little and excess, improving storage property in satisfactory becomes difficult. That storage property decreases to case where addition quantity is excess it is thought for sake of excess tertiary amine reacts with positive electrode and negative electrode.

【0009】As electrolyte solution, it contains 1,3-dioxolane, as one component of sole solvent or the mixed solvent electrolyte solution which contains and lithium trifluoromethane sulfonate as one component of the single electrolyte salt or mixed electrolyte salt is used. When improving storage property, as for content of 1,3-dioxolane, 5 vol% or greater is desirable, content of lithium trifluoromethane sulfonate 0.05 to 3 mole/liter is desirable. ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, sulfolane, the 1,2-dimethoxyethane and tetrahydrofuran are illustrated 1, 3-dioxolane as other solvent when you use with shape of mixed solvent of other solvent. In addition,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , the  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  and  $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$  are illustrated lithium trifluoromethane sulfonate as other electrolyte salt when you use with shape of mixed electrolyte salt of other electrolyte salt.

【0010】As for feature of this invention, as in order to improve storage property of the lithium battery which has electrolyte solution which contains 1,3-dioxolane as one component of the sole solvent or mixed solvent, you use lithium trifluoromethane sulfonate

ミンを添加した点にある。それゆえ、正極材料、負極材料などの電池を構成する他の材料については特に制限は無く、リチウム電池用として従来使用され、或いは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

【0011】正極材料としては、 $MnO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiVO_2$ 、 $LiNbO_2$ 等の金属酸化物が例示され、また負極材料としては、金属リチウム；リチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金；及び黒鉛、コークス等の炭素材料が例示される。

【0012】本発明は、一次電池、二次電池を問わず、広くリチウム電池に適用可能である。

【0013】上述の如き構成の本発明電池が保存特性に優れるのは、添加せる第3級アミンが1, 3-ジオキソランと負極のリチウムの反応を抑制するためと推察される。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0015】〈実験1〉この実験では、電解液への第3級アミンの添加が保存特性に及ぼす影響を調べた。

【0016】〔正極の作製〕 $400^{\circ}C$ で加熱処理した二酸化マンガン粉末と、導電剤としての炭素粉末と、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粉末とを、重量比85:10:5で混合し、円盤状に加圧成形した後、 $300^{\circ}C$ で加熱処理して、正極を作製した。

【0017】〔負極の作製〕金属リチウムの圧延板を円盤状に打ち抜いて、負極を作製した。

【0018】〔電解液の調製〕1, 3-ジオキソランとプロピレンカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを1モル/リットル溶かして、電解液を調製した。次いで、この電解液100重量部にトリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン又はトリアジンを1重量部添加して、第3級

( $LiCF_3SO_3$ ), as one component of single electrolyte salt or the mixed electrolyte salt there is a point which adds tertiary amine to electrolyte solution.

Consequently, concerning other material which forms anode material and the cathode material or other battery there is not especially restriction, it is used until recently as one for lithium battery, or it is possible to use various material which is proposed.

[0011] As anode material,  $MnO_2$ ,  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiMnO_2$ ,  $LiVO_2$  and  $LiNbO_2$  or other metal oxide are illustrated, metallic lithium; lithium-aluminum alloy or other lithium alloy; the and graphite and coke or other carbon material are illustrated in addition as the cathode material.

[0012] This invention is applicable widely in lithium battery regardless of primary battery and the secondary battery.

[0013] That this invention battery of constitution as above-mentioned way is superior in storage property it is guessed for sake of tertiary amine which is added controls reaction of lithium of 1,3-dioxolane and negative electrode.

[0014]

[Working Example(s)] Below, this invention furthermore is explained in detail on basis of the Working Example, but this invention it is not something which is limited in the below-mentioned Working Example, modifying appropriately in range which does not modify gist, it is something whose it is possible to execute.

[0015] [Experiment 1] With this experiment, influence which addition of tertiary amine to the electrolyte solution causes to storage property was inspected.

[0016] [Production of positive electrode] It mixed with carbon powder and polytetrafluoroethylene (PTFE) powder as manganese dioxide powder and conductor which the heat treatment are done with  $400^{\circ}C$ , with weight ratio 85:10:5, in disk shape the press molding after doing, heat treatment it did with  $300^{\circ}C$ , produced the positive electrode.

[0017] [Production of negative electrode] Driving out rolling plate of metallic lithium in disc shape, it produced the negative electrode.

[0018] [Manufacturing electrolyte solution] In mixed solvent of volume ratio 1:1 of 1,3-dioxolane and propylene carbonate, 1 mole/liter melting lithium trifluoromethane sulfonate, it manufactured electrolyte solution. Next, 1 part by weight adding triethylamine, tri-n-propyl amine, tri-n-butyl amine, N,N-dimethylaniline, the pyridine, pyrazine, pyrimidine,

アミンを含有する電解液を調製した。

【0019】〔リチウム電池の作製〕上記の正極、負極及び第3級アミン含有電解液を用いて、扁平形の本発明電池A1～A9を作製した（電池寸法：外径20.0mm；厚み2.5mm）。また、別途、第3級アミンを添加しなかったこと以外は先と同様にして、比較電池B1を作製した。セパレータには、いずれもポリプロピレン製の多孔膜を使用した。

【0020】〔各電池の保存特性〕これらの各電池を0.3mAで2Vまで放電して、保存前の放電容量D1を求めた。また、別途用意した各電池を60℃で2ヵ月間保存した後、0.3mAで2Vまで放電して、保存後の放電容量D2を求めた。放電容量D1及びD2を下式に代入して、各電池の自己放電率（％）を求めた。各電池の自己放電率を表1に示す。自己放電率が低いものほど、保存特性に優れている。

【0021】

自己放電率（％）＝ $(D1 - D2) / D1 \times 100$

【0022】

【表1】

電池	添加した第3級アミン	自己放電率 (%)
A1	トリエチルアミン	3.0
A2	トリノールブコビルアミン	3.2
A3	トリノールブコビルアミン	3.8
A4	トリノールブコビルアミン	3.2
A5	トリノールブコビルアミン	4.0
A6	トリノールブコビルアミン	3.4
A7	トリノールブコビルアミン	4.2
A8	トリノールブコビルアミン	4.0
A9	トリノールブコビルアミン	3.4
B1	無添加	6.5

【0023】表1に示すように、本発明電池A1～A9は、比較電池B1に比べて、自己放電率が低い。この事実から、第3級アミンを電解液に添加することにより、リチウム電池の保存特性が改善されることが分かる。

【0024】〔実験2〕この実験では、電解液に対する第3級アミンの添加量と保存特性の関係を調べた。

【0025】実験1と同様にして作製した電解液100重量部

pyridazine or triazine in this electrolyte solution 100 parts by weight, itmanufactured electrolyte solution which contains tertiary amine.

[0019] [Production of lithium battery] Above-mentioned positive electrode, making use of negative electrode and tertiary amine content electrolyte solution, this invention battery A1 to A9 of flat shape was produced (battery dimension: outer diameter 20.0 mm; thickness 2.5 mm). In addition, other way, other than thing which does not add the tertiary amine comparison battery B1 was produced with as similar to ahead. In each case porous membrane of polypropylene was used to separator.

[0020] [Storage property of each battery] These each battery with 0.3 mA discharging to 2V, it sought the discharge capacity D1 before retaining. In addition, each battery which is prepared separately with 60℃ the 2-month period after retaining, with 0.3 mA discharging to 2V, it sought discharge capacity D2 after retaining. Substituting discharge capacity D1 and D2 to formula below, it sought autodischarge ratio (%) of each battery. autodischarge ratio of each battery is shown in Table 1. About those where autodischarge ratio is low, it is superior in storage property.

[0021]

Autodischarge ratio (%) =  $\{(D1 - D2) / D1\} \times 100$

[0022]

[Table 1]

[0023] As shown in Table 1, as for this invention battery A1 to A9, autodischarge ratio is low in comparison with comparison battery B1. It understands that storage property of lithium battery is improved from this fact, by adding tertiary amine to electrolyte solution.

[0024] [Experiment 2] With this experiment, addition quantity of tertiary amine for electrolyte solution and relationship of storage property were inspected.

[0025] In electrolyte solution 100 parts by weight whi

に、トリエチルアミン、N、N-ジメチルアニリン又はピラジンを、0.001重量部、0.01重量部、0.1重量部、1重量部、5重量部、10重量部、20重量部又は30重量部添加した。第3級アミンを含有するこれらの電解液を使用したこと以外は実験1と同様にして、リチウム電池を作製し、各電池の自己放電率を求めた。結果を表2に示す。表2には、第3級アミンを添加しなかった電池（実験1の電池B1）の自己放電率も表1より転記して示してある。

[0026]

[表2]

第3級アミン の添加量 (重量部)	自己放電率(%)		
	トリエチルアミン	N,N-ジメチルアニリン	ピラジン
無添加	6.5	6.5	6.5
0.001	6.4	6.4	6.3
0.01	5.0	5.5	5.7
0.1	3.7	4.0	4.0
1	3.0	3.2	3.4
5	3.3	3.8	4.0
10	4.0	4.4	4.6
20	5.0	5.5	5.7
30	6.4	6.3	6.3

【0027】表2より、保存特性を改善するためには、電解液に対するトリエチルアミン、N、N-ジメチルアニリン及びピラジンの各添加量を、電解液100重量部に対して0.01～20重量部とすることが好ましいことが分かる。なお、他の第3級アミンについても、電解液に対する添加量はこの範囲が好ましいことを確認した。

【0028】〈実験3〉この実験では、使用する電解質塩の種類及び量と保存特性の関係を調べた。

【0029】1、3-ジオキソランとプロピレンカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを、0.01、0.05、0.1、0.5、1又は3モル/リットル溶かして、電解液を調製した。また、同じ混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを0.01、0.05、0.1、0.5、1又は3モル/リットル、及び、 $\text{LiClO}_4$ を0.5モル/リットル溶かして、電解液を調製した。さらに、同じ混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを0.5モル/リットル、及び、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 又は $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ を0.5モル/リットル溶かして、電解液を調製し、これらの各電解液100重量部にトリエチルアミンを1重量部添加した。第3級アミンを含有するこれらの電解液を使用したこと以外は実験1と同様にして、リチウム電池を作製し、各電池の自己放電率を求めた。結果を表3及び表4に示す。

ch it produces in same way as Experiment 1, the triethylamine, N,N-di methylaniline or pyrazine were added, 0.001 part by weight, 0.01 part by weight, the 0.1 parts by weight, 1 part by weight, 5 parts by weight, 10 parts by weight, 20 parts by weight or 30 parts by weight. Other than thing which uses these electrolyte solution which contain tertiary aminethe lithium battery was produced with as similar to Experiment 1, autodischarge ratio of eachbattery was sought. result is shown in Table 2. Posting also autodischarge ratio of battery (battery B1 of Experiment 1) which does not add tertiary aminefrom Table 1, it is shown in Table 2.

[0026]

[Table 2]

【0027】In order from Table 2, to improve storage property, it understands that itis desirable to make 0.01 to 20 parts by weight, each addition quantity of triethylamine, N,N-di methylaniline andthe pyrazine for electrolyte solution, vis-a-vis electrolyte solution 100 parts by weight. Furthermore, concerning other tertiary amine, addition quantity for electrolyte solutionverified that this range is desirable.

【0028】[Experiment 3] With this experiment, kind and amount of electrolyte salt which is used andrelationship of storage property were inspected.

【0029】In mixed solvent of volume ratio 1:1 of 1,3-dioxolane and propylene carbonate, 0.01, the0.05, 0.1, 0.5, 1 or 3 mole/liter melting lithium trifluoromethane sulfonate, itmanufactured electrolyte solution. In addition, in same mixed solvent, lithium trifluoromethane sulfonate 0.5 mole/liter melting 0.01, the 0.05, 0.1, 0.5, 1 or 3 mole/liter, and  $\text{LiClO}_4$ , it manufactured electrolyte solution. Furthermore, in same mixed solvent, lithium trifluoromethane sulfonate 0.5 mole/liter melting 0.5 mole/liter, the and  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , the  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  or  $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ , it manufactured electrolyte solution, 1 part by weight added thetriethylamine in these each electrolyte solution 100 parts by weight. Other than thing which uses these electrolyte solution which contain tertiary

aminethe lithium battery was produced with as similar to Experiment 1, autodischarge ratio of each battery was sought. result is shown in Table 3 and Table 4.

[0030]

[0030]

[表3]

[Table 3]

LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> 濃度 (モル/l)	自己放電率 (%)	
	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> 単一電解 質塩	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> とLiClO <sub>4</sub> の混合電解質塩 (LiClO <sub>4</sub> 濃度: 0.5モル/l)
0	放電不能	8.0
0.01	6.4	6.8
0.05	5.0	5.5
0.1	4.0	4.8
0.5	2.6	2.9
1	3.0	3.7
3	5.0	5.4

[0031]

[0031]

[表4]

[Table 4]

混合電解質塩	自己放電率 (%)
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (0.5モル/l) + LiPF <sub>6</sub> (0.5モル/l)	2.4
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (0.5モル/l) + LiBF <sub>4</sub> (0.5モル/l)	2.6
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (0.5モル/l) + LiClO <sub>4</sub> (0.5モル/l)	2.9
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (0.5モル/l) + LiAsF <sub>6</sub> (0.5モル/l)	2.9
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (0.5モル/l) + LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0.5モル/l)	2.6
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (0.5モル/l) + LiC(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (0.5モル/l)	2.6
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (0.5モル/l) + LiCF <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> (0.5モル/l)	2.5

【0032】表3より、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを単独使用する場合及び混合電解質塩の成分として使用する場合のいずれの場合も、保存特性を改善するためには、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを0.05～3モル/リットル含有する電解液を使用することが好ましいことが分かる。また、表4より、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを他の電解質塩と共用する場合、他の電解質塩の種類は、保存特性に殆ど影響しないことが分かる。

[0032] When from Table 3, sole use it does lithium trifluoromethane sulfonate and in each case when you use as one component of mixed electrolyte salt, in order to improve storage property, it understands that it is desirable to use electrolyte solution which lithium trifluoromethane sulfonate the 0.05 to 3 mole/liter is contained. In addition, when from Table 4, lithium trifluoromethane sulfonate is jointly used with the other electrolyte salt, as for types of other electrolyte salt, it understands that almost it does not have an influence on storage property.

【0033】〈実験4〉この実験では、使用する溶媒の種類と保存特性の関係を調べた。

[0033] [Experiment 4] With this experiment, types of solvent which is used and relationship of storage property were inspected.

【0034】1. 3-ジオキソラン又はプロピレンカーボネート又は1. 3-ジオキソランとプロピレンカーボネートとの体積比が25:75、50:50、75:25又は95:5の混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを1モル/リットル溶かして、電解液を調製し、これらの各電解液100重量部にトリエチルアミンを1重量部添加した。第3級アミンを含有するこれらの電解液を使用したこと以外は実験1と同様にして、リチウム電池を作製し、各電池の自己放電率を求めた。結果を表5に示す。

[0034] Of 1,3-dioxolane or of propylene carbonate or volume ratio of 1,3-dioxolane and propylene carbonate the 25:75, 50:50, 75:25 or in mixed solvent of 95:5, 1 mole/liter melting the lithium trifluoromethane sulfonate, electrolyte solution was manufactured, triethylamine 1 part by weight was added in these each electrolyte solution 100 parts by weight. Other than thing which uses these electrolyte solution which contain tertiary aminethe lithium

battery was produced with as similar to Experiment 1, autodischarge ratio of each battery was sought. result is shown in Table 5.

【0035】

[0035]

【表5】

[Table 5]

溶媒 PCとDOXLとの体積比	自己放電率 (%)
DOXL単一溶媒	2.5
25:75	2.6
50:50	3.0
75:25	4.0
95:5	5.8
PC単一溶媒	6.5

【0036】表5より、保存特性を改善するためには、1,3-ジオキソランを5体積%以上含有する電解液を使用することが好ましいことが分かる。

[0036] In order from Table 5, to improve storage property, it understands that it is desirable to use electrolyte solution which 1,3-dioxolane 5 vol% or greater is contained.

【0037】

[0037]

【発明の効果】本発明によれば、1,3-ジオキソランを単一溶媒又は混合溶媒の一成分として含有する電解液を備えたりリチウム電池の保存特性が改善される。

[Effects of the Invention] According to this invention, storage property of lithium battery which has electrolyte solution which contains 1,3-dioxolane as one component of sole solvent or mixed solvent is improved.